

УДК 519.25, 621.039

ВПЛИВ КОБАЛЬТУ ТА МАНГАНУ НА АДСОРБЦІЮ РАДІОНУКЛІДІВ МОДИФІКОВАНИМИ ГЛИНИСТИМИ СОРБЕНТАМИ

М. А. Петрова

Кандидат технічних наук*

E-mail: mariana.petrova@gmail.com**І. О. Мовчан**

Кандидат технічних наук*

E-mail: movchan_75@mail.ru

*Кафедра екологічної безпеки

Львівський державний університет

безпеки життєдіяльності

вул. Клепарівська, 35, м. Львів, Україна, 79000

Досліджено адсорбцію Sr-90 та Cs-137 в присутності іонів кобальту та мангану – продуктів корозії обладнання. Сорбентами виступали бентонітові глини, модифіковані фероціанідами та гідроксидами перехідних металів. Встановлено, що їх присутність практично не впливає на сорбцію цезію, а сорбція стронцію інгібується на 5–10 %

Ключові слова: радіоактивні відходи, адсорбція, цезій, стронцій, кобальт, манган, модифіковані глини, бентоніт

Исследована адсорбция Sr-90 та Cs-137 в присутствии ионов кобальта и марганца – продуктов коррозии оборудования. Сорбентами выступали бентонитовые глины, модифицированные ферроцианидами и гидроксидами переходных металлов. Установлено, что их присутствие практически не влияет на сорбцию цезия, а сорбция стронция ингибируется на 5–10 %

Ключевые слова: радиоактивные отходы, адсорбция, цезий, стронций, кобальт, марганец, модифицированные глины, бентонит

1. Вступ

Важливими питаннями при роботі атомних електростанцій (АЕС) є водопідготовка та очищення відпрацьованих та дезактиваційних вод. Особлива увага приділяється дезактивації води з метою зменшення об'єму рідких радіоактивних відходів (РРВ), що підлягають тривалому зберіганню [1].

Значні кількості РРВ утворюються при періодичній промивці та дезактивації внутрішніх поверхонь обладнання та трубопроводів. Необхідність промивок зумовлюється постійним проходженням корозійних процесів конструкційних матеріалів контуру АЕС. Значний вклад в загальну активність таких РРВ вносять продукти корозії: Fe–58, Fe–59, Co–59, Co–60, Cr–50, Cr–51, Mn–54 [2]. Оскільки переважна більшість радіонуклідів–продуктів корозії є короткоживучими, особливо небезпечними з радіоекологічної точки зору слід вважати Co–60 та Mn–54 з періодами піврозпаду 5,3 та 0,8 року, відповідно [3].

2. Аналіз останніх досліджень і публікацій

Очищення радіоактивно забруднених вод в Україні, як правило, здійснюють методом дистиляції. Його застосування забезпечує максимальні коефіцієнти дезактивації та зниження об'єму, проте вимагає значних капіталовкладень та високих експлуатаційних затрат. Кондиціонування утвореного солюво-

го плаву вимагає проведення складних та дорогих технологічних операцій. Тому в розробках зарубіжних вчених, що стосуються переробки РРВ, спостерігається тенденція до мінімізації об'ємів активних вод, що піддаються випарюванню [1, 2].

Поряд з термічними методами, в практиці дезактивації рідких радіоактивних відходів застосовують методи флокуляції, коагуляції та мембранні методи. Проте, ці методи чутливі до наявності завислих речовин, недостатньо ефективно вилучають найбільш поширені радіонукліди, а саме Cs–137 та Sr–90, потребують внесення додаткових реагентів (коагулянтів, флокулянтів та корекції pH), що призводить до додаткового засолення води, забезпечують низькі коефіцієнти зниження об'єму, продуктивність, та характеризуються складністю апаратного оформлення [4 – 6].

Одними з найбільш перспективних напрямків вилучення речовин з рідких середовищ є сорбційні технології. До їх переваг можна віднести простоту апаратного оформлення, низькі енергозатрати та високу ефективність [7, 8]. Застосування сорбційних процесів особливо актуальне у випадку необхідності очищення великих об'ємів РРВ, наприклад при подоланні наслідків аварій на об'єктах ядерної енергетики з викидом радіоактивних речовин в навколишнє середовище, при знятті з експлуатації атомних електростанцій та рекультивативі місцевості, забрудненої в результаті акту ядерного тероризму чи використання зброї з снарядами зі збідненого урану [9].

3. Мета роботи

В процесах сорбційного вилучення Co-60 та Mn-54 можуть виступати конкурентами Cs-137 та Sr-90, тому доцільно дослідити їх сорбцію в присутності металів – імітаторів продуктів корозії. Основна мета дослідження полягає в аналізі інгібуючої дії продуктів корозії обладнання на сорбційне вилучення Cs-137 і Sr-90.

4. Адсорбція Cs-137 та Sr-90 на модифікованих глинистих сорбентах в присутності кобальту та мангану

4.1. Адсорбційні матеріали

Для сорбційного вилучення використовували сорбенти на основі бентонітових глин Язівського родовища сірки, що одержували шляхом модифікування глинистого мінералу розчинами хлоридів міді з наступним модифікуванням фероціанідом калію. Таким чином одержували сорбент фероціанід міді на глинистій матриці (МФ-ГМ) та фероціанід міді-калію на глинистій матриці (МКФ-ГМ). Сорбент стибію гідрооксид на глинистій матриці (Ст-ГМ) одержали шляхом осадження на поверхню глинистої матриці гідроксиду стибію шляхом модифікування бентоніту розчином хлориду стибію [12, 13].

4.2. Методики проведення експериментів

Дослідження дезактивації розчинів від Cs-137 та Sr-90 проводили з використанням стандартних розчинів активністю 10^5 Бк/см³ CsCl та Sr(NO₃)₂ без носія. Для дослідження впливу присутності іонів-імітаторів продуктів корозії обладнання використовували 0,1М розчини хлориду кобальту та сульфату мангану класу х.ч. Розчином порівняння служив розчин з концентрацією іонів натрію 0,0001М. Сорбційні експерименти проводили в пластикових пробірках. Співвідношення „рідина : тверда фаза” становило 100 мл/г, значення рН підтримували на рівні 7 додаванням 0,01М розчину натрію гідроксиду. Штатив з пробірками поміщали на водяну баню для забезпечення стабільної температури, яка складала 19 °С. У пробірку поміщали наважку глинистого сорбенту масою приблизно 0,02 г та додавали розрахункові об'єми дистильованої води, робочого розчину та розчину Cs-137 або Sr-90. Пробірки закривали пластиковими корками, після чого сорбент приводили в контакт з розчином перемішуванням на ротаміксері протягом 15 с. Через 15 хвилин процедуру періодично повторювали до настання рівноваги (1 година). Після закінчення дослідів суспензію розділяли центрифугуванням (4500 об./хв., час розділення 15 хвилин), відбирали аліквоту 1 мл розчину та поміщали у пластикові сцинтиляційні флакони. Вимірювання активності Cs-137 проводили одразу після закінчення експерименту на гама-спектрометрі Canaberra з напівпровідниковим детектором з надчистого германію. Перед вимірюванням залишкової активності Sr-90 проби витримували 15 днів до встановлення динамічної рівноваги Sr-90 – Y-90. Визначення Sr-90 проводили на рідинному сцинтиляторі Perkin Elmer Tri-Cars 2900TR за сумарною активністю піків Sr-90/Y-90.

4.3. Методики розрахунку основних сорбційних параметрів

Основні параметри адсорбції розраховували згідно з класичними методиками [10].

Ступінь сорбції (S, %) розраховували за зменшенням активності Cs/Sr у розчині за формулою:

$$S = \frac{A_i - A_e}{A_i} \cdot 100\%, \quad (1)$$

де A_i – початкова активність Cs/Sr в розчині, Бк/дм³ відповідно. A_e – рівноважна активність Cs/Sr в розчині після сорбції, Бк/дм³ відповідно.

Коефіцієнти розподілу (K_d , см³/г) в перерахунку на сухий сорбент розраховували:

$$K_d = \frac{A_i - A_e}{A_e} \cdot \frac{V}{m}, \quad (2)$$

де V – об'єм розчину, см³; m – маса сорбенту в перерахунку на суху речовину, г.

Активність радіонукліду Cs/Sr (q_e , Бк/г) у сорбенті після досягнення сорбційної рівноваги обчислювали наступним чином:

$$q_e = (A_i - A_e) \frac{V}{m}. \quad (3)$$

Оцінку статистичної значимості впливу іонів-продуктів корозії обладнання здійснювали з парним t -тестом [11]. Для цього за допомогою програми OriginPro 8.1 проводили регресійний аналіз даних та одержували рівняння регресії, що описують процес сорбції. За значеннями рівноважних концентрацій ізотерм сорбції з розчину порівняння розраховували значення рівноважної сорбції у присутності сторонніх іонів (використовуючи рівняння регресії). Рівноважну сорбцію попарно порівнювали з даними сорбції з чистого розчину, одержуючи масив різниць d , для якого розраховували стандартне відхилення s_d . Після цього обчислювали критерій Стюдента:

$$t = d\sqrt{n} / s_d, \quad (4)$$

де n – кількість точок ізотерми.

Одержане значення критерію Стюдента порівнювали з критичним при рівні значимості 0,95 та кількості ступенів свободи $n-1$. Якщо обчислене значення t не перевищує критичне – немає статистично значимої різниці між сорбцією з розчину порівняння та сорбцією у присутності сторонніх іонів. Якщо обчислене значення t перевищує критичне – статистично значима різниця є, тобто спостерігається інгібування сорбції.

4.4. Обговорення результатів

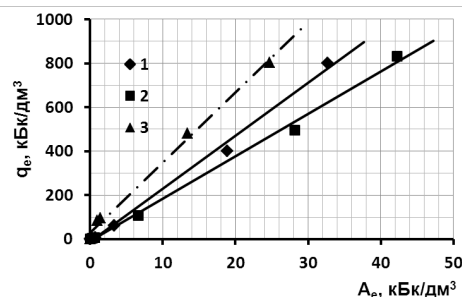
Реальні технологічні розчини, як правило, містять іони електролітів, концентрація яких на декілька порядків перевищує концентрацію радіонуклідів. Іони електролітів виступають конкурентами за сорбційні центри поверхні адсорбенту, і в їх присутності сорбція значно пригнічується. Концентрації кобальту та мангану у дослідженні безперечно, є набагато вищими за ті, що реально можуть бути присутні у РРВ, проте для

встановлення їх конкуруючої дії на сорбційні процеси таке перебільшення цілком доречне.

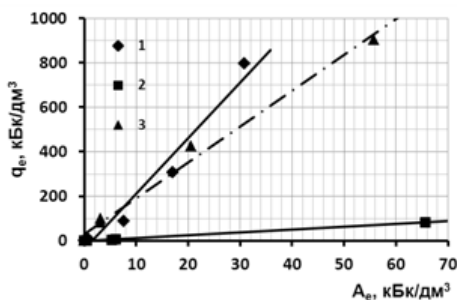
При аналізі адсорбції Cs-137 на модифікованих глинистих сорбентах, очевидно, що модифікуюча речовина суттєво змінює адсорбційну поведінку глини. Так, згідно з уявленнями про адсорбцію, вищі величини адсорбції повинні спостерігатися при вилученні радіонуклідів з чистих розчинів (розчин порівняння, рис. 1 – 2, крива 3) [8].

Проте, це справджується не в усіх випадках. Для матеріалу МФ–ГМ крива 3 (рис. 1, б, 2, б) лежить дещо нижче за криві сорбції в присутності іонів-конкурентів. Проте, факт покращення сорбції в присутності конкуруючих іонів викликає сумнів. Тому було проведено порівняння даних ізотерм адсорбції із застосуванням t -критерію, який показав, що статистично значимої різниці між сорбцією з розчинів порівняння та сорбцією у присутності кобальту (рис. 1, б, 2, б, криві 1) немає.

За результатами статистичного аналізу виявлено, що зменшення сорбції Cs-137 на МФ–ГМ в присутності кобальту є статистично значиме (рис. 1, а, крива 1), тобто спостерігається інгібуюча дія іонів кобальту. З другої сторони, зважаючи на високу селективність матеріалу до цезію [13], слід очікувати, що МФ–ГМ може також проявляти селективність до кобальту, тобто зниження сорбційної активності відбувається за рахунок заповнення сорбційних центрів.



а



б

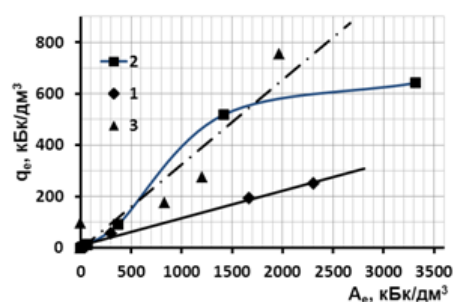
Рис. 1. Сорбційне вилучення Cs – 137 в присутності кобальту та мангану: а – на міді фероціаніді на глинистій матриці, б – на міді –калію фероціаніді на глинистій матриці: 1 – 5 мг/дм³ Co²⁺; 2 – 5 мг/дм³ Mn²⁺; 3 – 2,3 мг/дм³ Na⁺

Очевидно, що в присутності мангану спостерігається зниження адсорбції Cs-137 (рис. 1, а, б, крива 2). Для процесу вилучення Sr-90 з розчинів, що містять

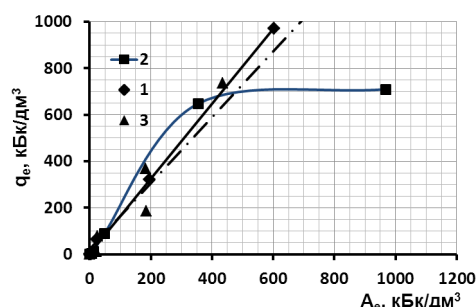
манган, аналіз не проводили, оскільки залежність недостатньо точно описується прямими ($R^2 \sim 0,7$), і тому ці залежності (рис. 2, а, б, крива 2) представлено у вигляді класичних кривих адсорбції з виходом на насичення. Очевидно, спостерігається конкуруюча дія іонів мангану щодо стронцію.

Для більш повної оцінки впливу металів – імітаторів продуктів корозії розраховано кількісні характеристики адсорбції. Зведені результати дослідження впливу присутності металів – імітаторів продуктів корозії наведені у табл. 1 та 2.

Виявлено, що їх присутність практично не впливає на сорбційне вилучення Cs-137 (табл. 1). Аналізуючи залежність вилучення Sr-90 у присутності кобальту та мангану (табл. 2) можна помітити, що сорбція інгібується на 5–10 %.



а



б

Рис. 2. Сорбційне вилучення Sr – 90 в присутності кобальту та мангану: а – на стибію гідроксиді на глинистій матриці, б – на міді –калію фероціаніді на глинистій матриці: 1 – 5 мг/дм³ Co²⁺; 2 – 5 мг/дм³ Mn²⁺; 3 – 2,3 мг/дм³ Na⁺

Таблиця 1

Вилучення Cs-137 на модифікованому фероціанідами бентоніті в присутності кобальту та мангану

Сорбція	МФ–ГМ		МКФ–ГМ	
	S, %	$k_d \cdot 10^{-4}$, см ³ /г	S, %	$k_d \cdot 10^{-4}$, см ³ /г
Продукт корозії				
2,3 мг/дм ³ Na ⁺	99,4–100	1,7–625	99,6–99,9	1,5–60
5 мг/дм ³ Co ²⁺	99,1–99,7	1–2,5	98,9–99,7	0,7–2,6
5 мг/дм ³ Mn ²⁺	99,2–100	1,2–300	97,7–99,6	0,4–2,6

Таблиця 2

Вилучення Sr-90 на модифікованому фероціанідом міді та гідроксидом стибію бентоніті в присутності кобальту та мангану

Сорбція Продукт корозії	МКФ-ГМ		СТ-ГМ	
	S, %	$k_d \cdot 10^{-3}$, см ³ /г	S, %	$k_d \cdot 10^{-3}$, см ³ /г
2,3 мг/дм ³ Na ⁺	70,8–97,7	0,2–3	77,0–93,2	0,2–1
5 мг/дм ³ Co ²⁺	85,6–97,6	0,5–2,6	52,0–73,0	0,1–0,2
5 мг/дм ³ Mn ²⁺	89,4–96,6	0,5–2	69,6–84,3	0,2–0,3

5. Висновки

Сорбційні матеріали на основі модифікованих глинистих мінералів можуть бути використані для дезактивації розчинів, що містять продукти корозії та РРВ, утворених при дезактивації радіоактивно забрудненого металу.

Результати досліджень сорбції Cs-137 і Sr-90 доводять, що продукти корозії обладнання (іони кобальту та мангану) практично не інгібують вилучення Cs-137 і на 10% інгібують вилучення Sr-90. Виявлено, що високо-селективний щодо Cs-137 матеріал МФ-ГМ адсорбує іони кобальту, тому він є перспективним матеріалом для вилучення кобальту з водних середовищ.

Література

1. Батюхнова, О. Г. Технологические и организационные аспекты обращения с радиоактивными отходами: серия учебных курсов [Текст] / О. Г. Батюхнова, К. Бергман, В. М. Ефременков, и др. – Вена: МАГАТЭ - 2005. – 230 с.
2. Ключников, А. А. Радиоактивные отходы АЭС и методы обращения с ними [Текст] / А. А. Ключников, Э. М. Пазухин, Ю. М. Шигера – К.: Институт проблем безопасности АЭС НАН Украины, 2005. – 487 с.
3. Новый справочник химика и технолога. Радиоактивные вещества. Вредные вещества. – СПб: Мир и Семья, 2004 – 1142 с.
4. Arnal, J.M. Treatment of 137Cs liquid wastes by reverse osmosis. Part II. Real application / J.M. Arnal, M. Sancho, G. Verdu, J.M. Campayo, J.M. Gozalez // Desalination. – 2003. – Vol. 154. – P. 35-42.
5. Shakir K. Removal of cesium from aqueous solutions and radioactive waste simulants by coprecipitate flotation / K. Shakir, M. Sohsah, M. Soliman // Separation and Purification Technology. – 2007. – Vol. 54. – P. 373–381.
6. Zakrzewska-Trznadel, G. Concentration of radioactive components in liquid low-level radioactive waste by membrane distillation / G. Zakrzewska-Trznadel, M. Harasimowicz, A.G. Chmielewski // Journal of Membrane Science. – 1999.- Vol. 163. – P. 257-264/
7. Dabrowski, A. Adsorption from theory to practice // Advances in Colloid and Interface Science. – 2001. – Vol. 93. – P. 135-224.
8. Cooney, D. O. Adsorption design for wastewater treatment / D. O. Cooney – Boca Raton, FL, 1999. – 190 p.
9. Lopota V.A. Technical means for prevention of radiation terrorism and liquidation of its consequences: Materials of the International conference. Saint-Petersburg.18-20 October 2004. – Saint-Petersburg, 2004. – P. 5-21.
10. Кузнецов, Ю. В. Основы очистки воды от радиоактивных загрязнений / Ю. В. Кузнецов, В. Н. Щебетковский, А.Г. Трусов; под. ред. чл.-кор. АН СССР В.М. Вдовенко. – [2-е изд., перераб. и доп.]. – М.: Атомиздат, 1974. – 360 с.
11. Miller, J. N. Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry / J.N. Miller, J.C. Miller. – fifth edition. – Pearson, 2005. – 269 p.
12. Петрова, М. А. Структурні дослідження глинистих мінералів Язівського родовища сірки, модифікованих фероціанідами та гідроксидами перехідних металів / М. А. Петрова, А. Дж. Флауерс, І. М. Петрушка, І. М. Кріп // Вопросы химии и химической технологии. – 2008. – №2. – С. 145-148.
13. Петрова, М. А. Вплив кислотності та йонної сили сольових розчинів на сорбційне вилучення стронцію та цезію на модифікованих глинистих мінералах / М. А. Петрова, А. Дж. Флауерс, І. М. Петрушка, І. М. Кріп // Вопросы химии и химической технологии. – 2008. – №3. – С. 116-120.